

ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

Patent number: JP11054383
Publication date: 1999-02-26
Inventor: TSUSHIMA MANABU; MORIMOTO TAKESHI
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- **international:** *H01G9/038; H01G9/058; H01G9/022; H01G9/058;*
(IPC1-7): H01G9/058; H01G9/038
- **euopean:**
Application number: JP19970212273 19970806
Priority number(s): JP19970212273 19970806

Report a data error here

Abstract of JP11054383

PROBLEM TO BE SOLVED: To permit rapid charge and discharge, by setting in a specified range the ratio of the positive pole capacitance of an electric double layer capacitor to the negative pole capacitance. **SOLUTION:** An electric double layer capacitor is provided with the following; a positive pole composed of a polarizable electrode whose main body is active carbon, a negative pole whose main body is material wherein lithium ions are occluded in carbon material capable of occluding and desorbing lithium ions by a chemical method or an electrochemical method, and organic electrolyte using lithium salt as solute. The ratio C_{+}/C_{-} of the positive pole capacitance to the negative pole capacitance is set as 0.001-0.9. As the carbon material capable of occluding and desorbing lithium ions, natural graphite, artificial graphite, carbon of difficult graphitization, carbon of easy graphitization, low temperature baking carbon, etc., are used. As to these carbon materials, the spacing of the [002] face which is measured by using X ray diffraction is desirably 0.335-0.410 nm. As to active carbon used for the positive pole, the specific surface area is desirably 800-3000 m²/g.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-54383

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 G 9/058
9/038

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A
3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-212273

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月6日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 對馬 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 森本 剛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 電気二重層キャパシタの充放電サイクル特性、耐電圧、容量、急速充放電特性を向上させる。

【解決手段】 活性炭を主体とする分極性電極からなる正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にリチウムイオンを吸蔵させた材料を主体とする負極とリチウム塩を溶質とする有機電解液とを有し、前記正極の容量が前記負極の容量に対し0.001~0.9である電気二重層キャパシタ。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】活性炭を主体とする分極性電極からなる正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料に化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた材料を主体とする負極と、リチウム塩を溶質とする有機電解液とを有する電気二重層キャパシタにおいて、前記正極の容量の前記負極の容量に対する比率が0.001～0.9であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料は、X線回折により測定した〔002〕面の面間隔が0.335～0.410nmである請求項1記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項3】正極は、比表面積が800～3000m²/gの活性炭、導電性カーボンブラック及びバインダからなる請求項1又は2記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充放電サイクルに優れ、耐電圧が高く、容量の大きい電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】従来の電気二重層キャパシタの電極は、正極、負極ともに活性炭を主体とする分極性電極からなっていた。この場合の耐電圧は水系電解液を使用すると1.2V、有機系電解液を使用すると2.5～3.3Vである。

【0003】電気二重層キャパシタの静電エネルギーは耐電圧の2乗に比例するので、耐電圧の高い有機電解液を使用した方が水系電解液を使用するより高エネルギーである。しかし、有機電解液を使用し、正極と負極がともに活性炭を主体とする分極性電極である電気二重層キャパシタのエネルギー密度は、鉛蓄電池、リチウムイオン二次電池等の二次電池の10分の1以下であり、さらなるエネルギー密度の向上が必要とされている。

【0004】特開昭64-14882には活性炭を主体とする電極を正極とし、X線回折により測定した〔002〕面の面間隔が0.338～0.356nmである炭素材料に、あらかじめリチウムイオンを吸蔵させた電極を負極とする上限電圧が3Vの二次電池が提案されている。また、特開平8-107048には、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料に、あらかじめ化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素材料を負極に用いる電気二重層キャパシタが提案されている。特開平9-55342には、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料をリチウムと合金を形成しない多孔質集電体に担持させた負極を有する上限電圧が4Vの電気二重層キャパシタが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】リチウムイオンを吸

2

蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させた負極は、活性炭を主体とする負極より電位がより卑になるので、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させた負極と、活性炭を主体とする正極とを組み合わせた電気二重層キャパシタの耐電圧は、活性炭を主体とした負極と活性炭を主体とした正極とを組み合わせた電気二重層キャパシタのそれより高くなる。しかし、この場合急速充放電ができず、充放電による負極の劣化が正極より大きいことが問題であった。

【0006】そこで本発明は、耐電圧が高く、容量が大きく、充放電サイクルによる劣化が少なく、急速充放電が可能な電気二重層キャパシタの提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、活性炭を主体とする分極性電極からなる正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料に化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた材料を主体とする負極と、リチウム塩を溶質とする有機電解液とを有する電気二重層キャパシタにおいて、前記正極の容量の前記負極の容量に対する比率が0.001～0.9であることを特徴とする電気二重層キャパシタを提供する。

【0008】本発明において、正極及び負極の容量は、リチウムを参照極とし、有機電解液中で1mAの電流で測定したときのそれぞれの容量をいう。

【0009】電気二重層キャパシタの容量は、正極及び負極の容量から式1で与えられる。ただし、Cは電気二重層キャパシタセルの容量、C⁺は正極容量、C⁻は負極容量である。

$$1/C = 1/C^+ + 1/C^- \quad \dots \text{式1}$$

【0010】正極、負極ともに活性炭を主体とする電気二重層キャパシタは、正極と負極の容量がほぼ同じなので、電気二重層キャパシタセルとしての容量は式2で表される。

$$1/C = 1/C^+ + 1/C^- \approx 2/C^+ \quad \dots \text{式2}$$

【0011】すなわち、電気二重層キャパシタセルとしての容量は、正極又は負極の容量の半分である。ところが、正極の容量が一定である場合、式1を書き換えた式3より明らかなように、負極の容量が正極の容量より大きいほど電気二重層キャパシタセルの容量は大きくなる。

$$C = C^+ \{ 1 / (1 + C^+ / C^-) \} \quad \dots \text{式3}$$

【0012】そして、C⁻ ≫ C⁺ である場合はC⁺ / C⁻ ≒ 0となり、セルとしての容量は正極の容量とほぼ等しくなり、正極、負極ともに活性炭を主体とする電気二重層キャパシタに比較して容量は2倍になる。

【0013】本発明の電気二重層キャパシタにおいて、正極の容量の負極の容量に対する比率C⁺ / C⁻は0.001～0.9である。0.001未満とするには正極容量を小さくしなくてはならないので、その結果セル容

50

(3)

3

量が小さくなる。また、0.9を超えると、正極と負極の容量がほぼ等しくなるためセル容量を大きくできないし、そのような炭素材料では負極の電位が正極に比べてあまり卑にならないので、セルとしての耐電圧も高くならず、充放電サイクルによる劣化が顕著であり、さらには急速充放電も困難になる。より好ましくは C^+ / C^- は0.01~0.2である。

【0014】リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料としては天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、低温焼成炭素などが例示できる。ここで、
10 難黒鉛化性炭素とはフルフリルアルコール樹脂やフェノール樹脂等を焼成したもので、結晶子サイズが数nm以下、密度が $1.5 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ の炭素材料をいう。また、易黒鉛化性炭素とはコークス、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維等であり、結晶子サイズが $1.5 \sim 5 \text{ nm}$ 、密度が $1.8 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ の炭素材料をいう。

【0015】本発明において、炭素材料はX線回折の測定による【002】面の面間隔は $0.335 \sim 0.410 \text{ nm}$ が好ましい。この範囲の負極炭素材料であれば、
20 ずれの炭素材料も使用できる。面間隔が 0.410 nm 超の炭素材料は、充放電サイクルにおいて劣化が大きくなるため好ましくない。より好ましくは $0.356 \sim 0.390 \text{ nm}$ である。具体的には、 $1000 \sim 2000^\circ\text{C}$ で熱処理された難黒鉛化性炭素材料や、易黒鉛化性炭素材料等は好ましく使用できる。また、天然黒鉛、人造黒鉛、易黒鉛化性炭素材料を 2500°C 以上で熱処理した炭素材料等は、【002】面の面間隔が $0.335 \sim 0.338 \text{ nm}$ であり、これらも好ましく使用できる。

【0016】本発明においては、負極炭素材料にリチウムイオンを化学的又は電気化学的に吸蔵させる。化学的方法としては、例えば負極炭素材料とリチウム金属を接触させた状態で電解液中に浸漬し、リチウムをイオン化させて負極炭素材料に吸蔵させる方法がある。電気化学的方法としては負極炭素材料とリチウム金属をセパレータを介して対向させ、電解液中で定電流又は定電圧で前記負極炭素材料を充電する方法がある。

【0017】負極炭素材料は、例えばバインダとして含フッ素重合体樹脂を加え、エタノールを添加して混練した後シート成形し、銅、ニッケル等の集電体に導電性接着剤を用いて接着すると、高容量が得られ充放電サイクル特性も良好である。この場合のバインダの含フッ素重合体樹脂は耐熱性、耐溶剤性の面からポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）が好ましい。

【0018】バインダの量は、負極炭素材料の重量に対して1~20重量%が好適である。1重量%に満たないとシート成形するのが困難であり、20重量%を超えると電解液の吸液性が乏しくなる。より好ましくは3~1

4

5重量%である。

【0019】正極に用いられる活性炭は特に限定されないが、やしがら、フェノール樹脂、石油コークス等を水蒸気賦活又は熔融KOH賦活したもの等が好適に使用できる。また、活性炭の比表面積が $800 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ であると容量が大きく好適である。

【0020】正極には導電材及びバインダを含有させることが好ましい。バインダは負極に使用するバインダと同様に含フッ素重合体樹脂が使用できる。正極の作製方法は、活性炭、導電材としてカーボンブラック、及びバインダをエタノール等の溶媒を用いて混練し、シート成形した後、例えば導電性接着剤を用いて集電体に接着させる方法が高容量を発現でき好適である。

【0021】本発明における有機電解液の溶質のリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAsF_6 及び LiSbF_6 等が挙げられる。溶媒としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン及びジメトキシエタンから選ばれる1種以上を含むことが好ましい。

【0022】上記の溶質と溶媒とからなる有機電解液は、耐電圧が高く電気伝導度が高い。また、本発明の有機電解液におけるリチウム塩の濃度は $0.1 \sim 2.5 \text{ mol/l}$ が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 2 \text{ mol/l}$ である。

【0023】

【実施例】以下に、実施例（例1~5）と比較例（例6、7）により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は下記実施例により限定されない。

【0024】【例1】水蒸気賦活法によって得られた比表面積 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭と導電性カーボンブラックとバインダとしてのPTFEとを重量比で8:1:1となるように混合してエタノールを用いて混練し、圧延して得られたシートを 200°C で2時間真空乾燥した後、アルミニウム箔に導電性接着剤を用いて接着し、集電体と一体化した正極を得た。有効電極面積は 1 cm^2 、活性炭を主体とする電極層の厚さは $250 \mu\text{m}$ であった。

【0025】天然黒鉛とPTFEとを9:1の重量比で混合してエタノールを用いて混練し、圧延して得られたシートを 200°C で2時間真空乾燥した後、銅箔に導電性接着剤を用いて接着して集電体と一体化した負極を得た。ここで使用した天然黒鉛のX線回折による【002】面の面間隔は 0.3354 nm である。また、集電体と一体化した負極の有効面積は 1 cm^2 、天然黒鉛を主体とする電極層の厚さは $200 \mu\text{m}$ であった。

【0026】次いで、正極、負極それぞれの容量を、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体

50

(4)

5

積比で1:1の混合溶媒に1mol/LのLiBF₄を溶解した溶液中で電流1mAで評価したところ、正極容量は4.25Vから2.75Vの範囲で0.583mAh、負極容量はリチウム参照極に対し0.005Vから2Vの範囲で9.672mAhであった。正極容量の負極容量に対する比率は0.0588であった。

【0027】次に、負極にあらかじめリチウム金属を対極として、電気化学的方法で1mAの定電流で5mAhとなるまで充電することによってリチウムイオンを吸蔵させ、セパレータを介して正極と対向させモデルセルを作製し、4Vから3Vの範囲で初期容量を測定した。その後、これを充放電電流10mAで充放電サイクルを行い、2000サイクル後の容量を測定した。

【0028】【例2】天然黒鉛のかわりに人造黒鉛（【002】面の面間隔は0.336nm）を用いた以外は例1と同様にして負極を得た。この負極の容量を例1と同様にして測定したところ9.431mAhであり、例1と同じ正極を用いると正極の負極に対する容量比は0.0618であった。上記の負極を用いた以外は例1と同様にして負極の充電、セルの作製を行い、例1と同様にして初期容量と2000サイクル後の容量を測定した。

【0029】【例3】天然黒鉛のかわりに石油コークスを1500℃で熱処理した炭素材料（【002】面の面間隔は0.370nm）を用いた以外は例1と同様にして負極を得た。電解液として1mol/LのLiBF₄を含むプロピレンカーボネート溶液を用い、例1と同じ正極及び上記負極の容量を例1と同様にして測定したところ正極は0.583mAh、負極は4.32mAhで正極の負極に対する容量比は0.135であった。上記の負極と電解液を用い、負極にあらかじめ電気化学的方法でリチウムイオンを2.5mAh充電した以外は例1と同様にしてセルの作製を行い、例1と同様にして初期容量と2000サイクル後の容量を測定した。

【0030】【例4】天然黒鉛のかわりに石油コークスを2500℃で熱処理した炭素材料（【002】面の面間隔は0.337nm）を用いた以外は例1と同様にして負極を得た。この負極の容量を例1と同様にして測定*

6

*したところ4.780mAhであり、例1と同じ正極を用いると正極の負極に対する容量比は0.122であった。上記の負極を用い、負極に対するリチウムイオンの充電を2.5mAhとした以外は例1と同様にしてセルの作製を行い、例1と同様にして初期容量と2000サイクル後の容量を測定した。

【0031】【例5】厚さを500μmとした以外は例1と同様にして正極を得た。負極は、天然黒鉛90重量%とPTFE10重量%をエタノールを用いて混練して得られたシートを200℃で2時間真空乾燥後、銅箔に導電性接着剤を用いて接着して得た。X線回折による

【002】面の面間隔が0.3354nmの天然黒鉛のかわりに0.335nmである天然黒鉛を使用し、電極層の厚さを120μmとした以外は例1と同様にして負極を得た。この正極及び負極の容量を例1と同様に測定したところ、正極は1.112mAh、負極は5.61mAhであり、容量比は0.198であった。上記の正極及び負極を用いた以外は例4と同様にして負極の充電、セルの作製を行い、例1と同様にして初期容量と2000サイクル後の容量を測定した。

【0032】【例6】負極を正極と同じものとし、負極の充電をしなかった以外は例1と同様にしてセルを作製し、例1と同様にして初期容量と2000サイクル後の容量を測定した。

【0033】【例7】厚さを1000μmとした以外は例1と同様にして正極を得た。電極層の厚さを60μmとした以外は例5と同様にして負極を得た。例1と同様にして容量を測定したところ、正極容量は2.531mAh、負極容量は2.78mAhで容量比は0.910であった。負極の充電をしなかった以外は例1と同様にしてセルを作製し、例1と同様にして初期容量と2000サイクル後の容量を測定した。

【0034】例1～7の電気二重層キャパシタの初期容量及び2000サイクル後の容量変化率を表1に示す。表1より初期容量及び容量変化率の点で、本発明の電気二重層コンデンサは優れている。

【0035】

【表1】

	初期容量 (F)	2000サイクル後容量変化率 (%)
例1	1.235	-5.8
例2	1.268	-3.4
例3	1.124	-4.8
例4	1.189	-6.1
例5	1.178	-6.5
例6	0.896	-98.0
例7	1.039	-58.5

【0036】

50 【発明の効果】本発明により、初期容量が大きく、耐電

(5)

圧が高く、充放電サイクルによる容量劣化が少ない電気⁷ 二重層キャパシタ⁸が得られる。